

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-079007

(43)Date of publication of application : 19.03.1990

(51)Int.Cl.

G02B 6/44
// C03C 25/02

(21)Application number : 63-230127

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 16.09.1988

(72)Inventor : NONAKA TAKESHI

(54) COATED OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To expedite curing and to allow complete curing in spite of high-speed drawing by incorporating a specific compd. into a coating consisting of an energy ray curing type resin.

CONSTITUTION: A (meth)acrylic oligomer, reactive diluent, a polymn. initiator, and a sensitizer are incorporated into the energy ray curing type resin; in addition, the wavelength to absorb energy at the max. efficiency is made to exist between 400 to 600nm by the combination of the energy ray curing type resin and the sensitizer. The smaller energy for creating the active seeds necessary for curing is, therefore, necessitated. The creation of the many active seeds with the same energy is possible in this way and the curing rate of the resin is increased. The complete curing of the resin is possible even under the conditions of the high-speed drawing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-79007

⑤ Int. Cl.⁵G 02 B 6/44
// C 03 C 25/02

識別記号

3 0 1 A
A

庁内整理番号

8106-2H
8821-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 被覆光ファイバ

⑯ 特 願 昭63-230127

⑰ 出 願 昭63(1988)9月16日

⑱ 発 明 者 野 中 毅 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

被覆光ファイバ

2. 特許請求の範囲

(1) 光ファイバの外周にエネルギー線硬化型樹脂からなる被覆を有する被覆光ファイバにおいて、該エネルギー線硬化型樹脂が(メタ)アクリルオリゴマー、反応性希釈剤、重合開始剤、増感剤を有してなり、重合開始剤と増感剤の組み合わせによってエネルギーを最大の効率で吸収する波長が400～600nmの間に存在することを特徴とする被覆光ファイバ。

(2) 上記重合開始剤がハロゲン化トリアジン化合物又はビミダゾール化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の被覆光ファイバ。

(3) 上記重合開始剤及び増感剤の合計量が(メタ)アクリルオリゴマーと反応性希釈剤の合計量100重量部に対し0.1～10重量部の範囲内であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記

載の被覆光ファイバ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光ファイバの外周にエネルギー線硬化型樹脂被覆層を形成してなる被覆光ファイバに関するものである。

〔従来の技術〕

光通信に用いる光ファイバにおいては光学ガラスファイバ、石英系ガラスファイバに限らず、いずれもファイバ化した後、直ちにその外周にプラスチック被覆を施すことが望ましい。これは、ファイバ化されることにより発生するファイバ表面のキズや、裸ファイバの状態では空気中に晒されることによるクラックの成長で、ファイバの強度が劣化するのを防ぐためである。このようなプラスチック層としては、一般に熱硬化型のシリコン樹脂、紫外線硬化型樹脂(以下、UV樹脂という)放射線硬化型樹脂等のエネルギー硬化型樹脂が用いられており、近年は特にこのUV樹脂被覆光ファイバの需要が増大している。

このUV樹脂は短時間で硬化する性質を有することからコーティング材、ポッティング材にも使用されているが、より生産性を高めるという目的で、できるだけ短時間で要求される特性に近付ける改良、即ち樹脂組成物の硬化速度を上げるための改良努力がなされている。

[発明が解決しようとする課題]

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、ある特定の化合物を少量配合することにより、硬化速度を向上させ、かつ極めて短時間で要求される物性を得ることを可能とした樹脂を被覆した被覆光ファイバを提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は光ファイバの外周にエネルギー線硬化型樹脂からなる被覆を有する被覆光ファイバにおいて、該エネルギー線硬化型樹脂が(メタ)アクリルオリゴマー、反応性希釈剤、重合開始剤、増感剤を有してなり、重合開始剤と増感剤の組み合わせによってエネルギーを最大の効率で吸収する

タンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。アクリレート成分としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル基の炭素数が2~4程度のものが挙げられる。

本発明に係わる反応性希釈剤としては、例えば2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアルコールカプロラクトン付加物の(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールトリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレ

波長が400~600nmの間に存在することを特徴とする被覆光ファイバであり、従来より硬化が早く、高速線引しても完全に硬化して要求される物性を実現することで、前記目的を達成できる。

本発明においては、上記重合開始剤がハロゲン化トリアジン化合物又はビミダゾール化合物であり、上記重合開始剤及び増感剤の合計量が(メタ)アクリルオリゴマーと反応性希釈剤の合計量100重量部に対し0.1~10重量部の範囲内にあることが特に好ましい。

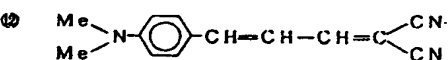
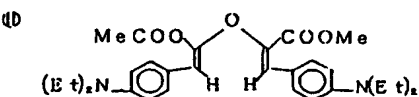
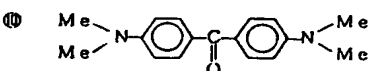
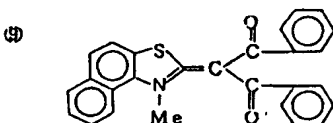
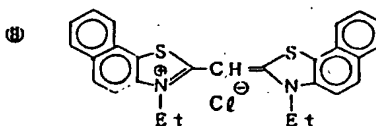
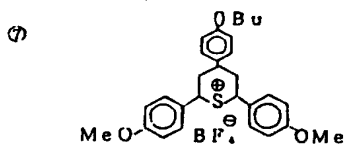
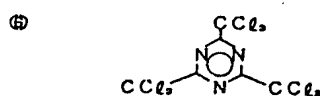
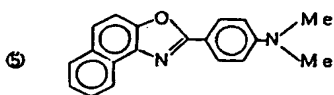
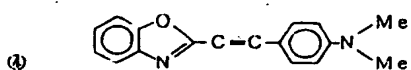
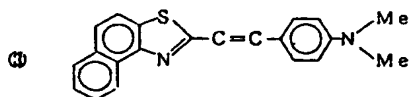
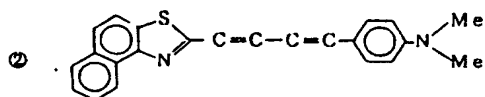
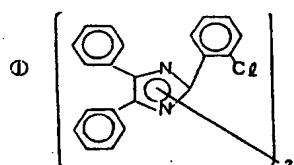
本発明における(メタ)アクリルオリゴマーはポリオール成分、イソシアネート成分、アクリレート成分からなり、ポリオール成分としては例えばポリオキシテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリオレフィングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。イソシアネート成分としては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメ

ート、ビスフェノールジグリシジルエーテルから合成したエポキシ(メタ)アクリレート等のモノ乃至ポリ(メタ)アクリレート類、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリルエステル、スチレン、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、N,N'-ジメチリアクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート等のビニル化合物等を挙げることができる。

本発明における重合開始剤は、増感剤との組み合わせによってエネルギーを最大の効率で吸収する波長の値が400~600nmの間に存在するものであり、以下の①、⑤を挙げることができる。

重合開始剤として①のビミダゾール化合物を用いた場合増感剤は②~⑤の化合物が用いられる。

また重合開始剤として⑤のハロゲン化トリアジン化合物を用いた場合増感剤は⑦~⑩の化合物が用いられる。



本発明における重合開始剤と増感剤の配合比は1:1~20:1の範囲内であることが好ましい。これら重合開始剤と増感剤は両者の合計量が(メタ)アクリルオリゴマーと反応性希釈剤との合計量100重量部に対して0.1~10重量部の範囲内であるように添加することが好ましい。この量が少なすぎると硬化性を満足できず、又所定量を越えて用いてもそれ以上の硬化速度の向上は望めず、逆に硬化後の樹脂とファイバの界面から析出したりすることがある。

本発明におけるエネルギー線硬化型樹脂は、上記の(メタ)アクリルオリゴマー、反応性希釈剤、重合開始剤、増感剤を必須成分とし、これに必要に応じてアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、イミド樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂等の各種の変成用樹脂や有機ケイ素化合物、界面活性剤等の各種添加剤等を配合してもよく、全体の粘度としては、作業性の観点から通常1000~10000センチポイズ(25℃)の範囲内に調整されていることが好ましい。

[作用]

本発明にいうエネルギー線とは、これを照射することにより重合開始剤から活性種(ラジカル)を放出させることができるものであり、エネルギーを最大の効率で吸収する波長とは、その波長でモル吸光係数が最大となる波長である。従って、該波長で樹脂が硬化反応を起こすために必要な活性種の放出量が最大となる。

従来光ファイバー用UV樹脂に用いられていた重合開始剤はエネルギー線を最大の効率で吸収するための波長の値が400nm以下であり、硬化に必要な活性種を作り出すためには短波長の光(即ち高エネルギー)を必要としていた。

本発明に用いるエネルギー線硬化型樹脂は、重合開始剤と増感剤を組み合わせ添加してあるため、これらが長い共役二重結合をもつためと考えられるが、エネルギーを最大の効率で吸収する波長の値が400~600nmの間に存在する。従って硬化に必要な活性種を作り出すためのエネルギーが少なくすむ。これにより、従来樹脂に比べ

て同じエネルギーで多くの活性種を作り出すことができ、樹脂の硬化速度が速くなり、高速線引の条件においても樹脂を完全に硬化させることが可能となる。

なお波長600nm以上では可視領域に入ってしまうために、樹脂のポットライフが短くなり、保存安定性に欠けるという問題を生じる。

[実施例]

以下、本発明の具体的実施例と本発明の構成によらない比較例を挙げて、本発明の効果を説明するが、各例で用いられた光源の波長域は200～600nmのものであり、照射距離は約7cmであった。また被覆樹脂が完全に硬化できる線引速度の最大値を最高線速として示した。

実施例1

攪拌機、冷却器及び温度計を付した5ℓの4つ口フラスコに平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール1モル、トリレンジイソシアネート2モルを仕込み、60～70℃で2時間反応させた。ついで2-ヒドロキシエチルアク

リレート2モルを加え、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート基の2270cm⁻¹の特性吸収帯が消失するまで反応を続けた。

このようにして得られたウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記①及び②の化合物合計3部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長の値、即ちラジカルを発生する波長は470～480nm)を外径125μmの光ファイバ(ガラスファイバ)の外周に塗布し、硬化させることにより、第1図の構造の本発明の被覆光ファイバ(外径250μm)を製造した。最高線速は170m/minを達成できた。

実施例2

実施例1と全く同様のウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記①及び③の化合物合計3部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長の値、即ちラジカルを発生する波長は470～480nm)を実施例1と同じ光ファイバ1の外周に塗布して硬化させることにより、本発明の被覆光ファイバ3を製造した。このとき被覆樹脂が完全に硬化するための最高線速は175m/minを達成できた。

比較例1

実施例1と全く同様のウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記①及び④の化合物合計0.07部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長は470～480nm)を実施例1と同じ光ファイバ1の外周に塗布して硬化させることにより、比較品の被覆光ファイバ3を製造した。最高線速は95m/minに過ぎなかった。

比較例2

実施例1と全く同様のウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記⑤及び⑥の化合物合計3部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長は500～510nm)を実施例1と同じ光ファイバの外周に塗布して硬化させることにより、本発明の被覆光ファイバを製造した。最高線速は170m/min達成できた。

実施例3

実施例1と全く同様のウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記①及び⑤の化合物合計3部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長は470～480nm)を実施例1と同じ光ファイバ1の外周に塗布して硬化させることにより、比較品の被覆光ファイバ3を製造した。最高線速は95m/minに過ぎなかった。

実施例4

実施例1と全く同様のウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記⑥及び⑦の化合物合計3部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最

ベンジルジメチルケタール3部を配合し、増感剤は配合していないエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長は300~330nm)を実施例1と同じ光ファイバの外周に塗布して硬化させることにより、比較品の被覆光ファイバ3を製造した。最高線速は90m/minに過ぎなかった。

比較例3

実施例1と全く同様のウレタンアクリレートオリゴマー60部に反応性希釈剤として2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合開始剤及び増感剤として前記①及び②の化合物合計12部を配合したエネルギー線硬化型樹脂(エネルギー線を最大に吸収する波長は470~480nm)を実施例1と同じ光ファイバの外周に塗布して硬化させることにより、比較品の被覆光ファイバを製造した。最高線速は175m/minを達成できた。しかし、この比較品ファイバを一定期間放置後に観察したところ、経時的にファイバと被覆樹脂の界面から重合開始剤及び増感剤が析出し、著しく外

観を損なっていることが判った。なお、念のため他の実施例、比較例で製造したファイバについても同様に調査したところ、これらには重合開始剤及び増感剤の析出現象は見られなかった。

実施例1~4と比較例1を比べれば、重合開始剤のみで増感剤の配合の無い比較例1ではエネルギーを最大の効率で吸収する波長が300~330nmで最高線速は90m/minが得られたに過ぎないのに対し、実施例1~4では上記同様の波長が440~510nmで最高線速は165~175m/minと倍増していることが分かる。また、比較例1, 3からは重合開始剤と増感剤の組み合わせでエネルギーを最大の効率で吸収する波長が400~600nmにあっても、添加量が本発明の限定範囲内でなければ効果がないか、添加剤の析出が起きて不都合であることが分かる。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明は被覆層中に波長400~600nmの領域にエネルギーを最大の効率で吸収する波長を持つ、重合開始剤と増感剤

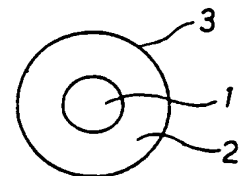
の組み合わせを含有することにより、樹脂の硬化速度が非常に向上しており、高速線引の条件においても樹脂を完全に硬化させることが可能になり、しかも添加物の析出のない優れた被覆光ファイバである。又本発明の被覆光ファイバは上記の性能を有するため、その製造工程において線引速度を著しく増大できて生産性を大幅に向上できる、産業上非常に有利なものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の被覆光ファイバの1例の断面図である。

1: 光ファイバ(ガラスファイバ)、2: 重合開始剤と増感剤が添加されエネルギーを最大の効率で吸収する波長の値が400~600nmの間にある樹脂被覆層、3: 被覆光ファイバ。

第1図



代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫
代理人 平 石 利 子